Ueber die Einwirkung

von

Ortho-anisidin auf Bromäthylphtalimid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen
öffentlich zu verteidigen

am 3. Februar 1894

von

Rudolf Diefenbach

aus Stuttgart.

Opponenten:

Herr cand. phil. H. Clemm.
» Dr. jur. O. Housselle.
» Dr. med. M. Barack.

Berlin 1894.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)
Stallschreiberstr. 45-46.

Meinen lieben Eltern

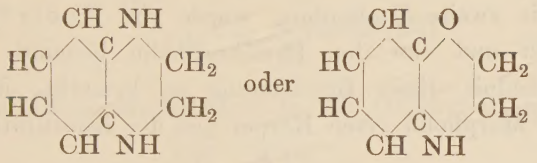
in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

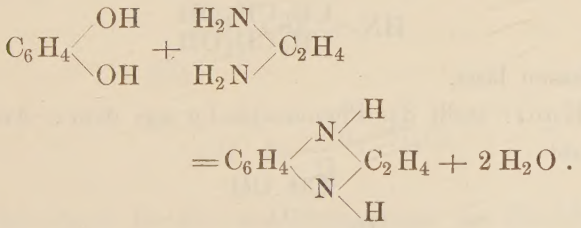
https://archive.org/details/IA41535707_0105

Die folgende Arbeit handelt von Versuchen, die Verbindungen von der Formel



auf einem neuen Wege darzustellen.

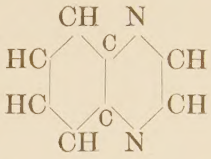
Erstere Verbindung, bekannt unter dem Namen Aethylenphenylendiamin, wurde von V. Merz und C. Ris[1]) entdeckt, welche dieselbe durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Aethylendiamin erhielten. Die Reaktion verlief im Sinne der Gleichung



Durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung gewannen sie daraus einen Körper, der vier Wasserstoffatome weniger enthielt und sich als identisch

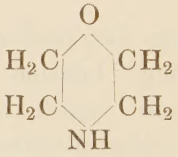
[1]) Berichte XX, 1190.

erwies mit dem von Hinsberg[1]) aus Phenylendiamin und Glyoxal dargestellten Chinoxalin

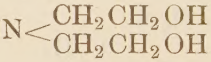


Durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff (Eintragen eines reichlichen Ueberschusses von Natrium in die alkoholische Lösung) gelang es ihnen auch, das Chinoxalin in das Aethylenphenylendiamin, das ist Tetrahydrochinoxalin, zurückzuverwandeln.

Die zweite Verbindung wurde von Knorr[2]) dargestellt und von ihm Phenmorpholin benannt. Zum Verständnis dieser Bezeichnung sei bemerkt, dass er unter Morpholin einen Körper von der Konstitution

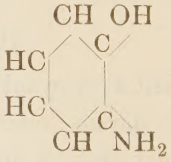


versteht, der sich als ein inneres Anhydrid des Dioxyäthylamins von Wurtz



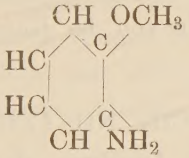
auffassen lässt.

Knorr stellt das Phenmorpholin aus dem *o*-Amidophenol



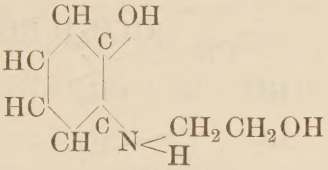
[1]) Berichte XVII, 320.
[2]) Berichte XXII, 2081.

oder besser noch aus dem *o*-Anisidin

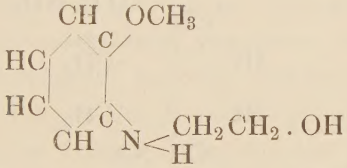


dar.

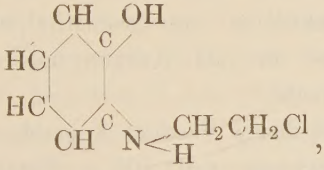
Durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin gehen diese *o*-Verbindungen in das Oxäthyl-*o*-amidophenol



resp. in dessen Methyläther, in das Oxäthyl-*o*-anisidin

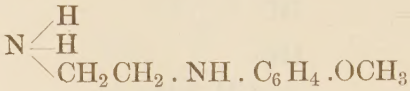


über; beide liefern beim Erhitzen mit Salzsäure Chloräthyl-*o*-amidophenol

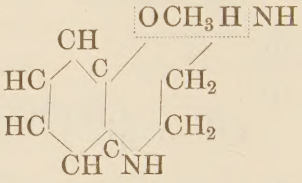


welches durch Kochen mit Natronlauge am Rückflusskühler in Phenmorpholin verwandelt wird, das sich durch Abblasen mit Wasserdampf gewinnen lässt.

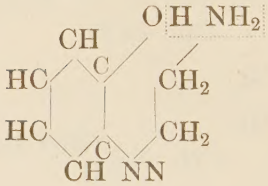
Ich hoffte, das Aethylenphenylendiamin oder das Phenmorpholin aus einem substituierten Amin, dem Anisidoäthylamin von der Konstitution



zu erhalten, in der Annahme, dass diese Verbindung die Methoxylgruppe zusammen mit einem Wasserstoffatom der Amidogruppe, oder nach der Entmethylierung ein Molekül Ammoniak im Sinne der Schemata



oder:



abspalten würde.

Ehe ich die Darstellungsweise des Anisidoäthylamins beschreibe, will ich einiges über die Gewinnung und die Reaktionen des Bromäthylphtalimids vorausschicken, das mir als Ausgangsmaterial bei meinen Versuchen diente.

Man stellt dieses Product folgendermaassen dar [1]).

Eine Mischung von 100 g Phtalimidkalium und 300 g Aethylenbromid wird in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Oelbad 7 Stunden lang auf 170° erhitzt und das überschüssige Aethylenbromid mit Wasserdampf abgeblasen.

[1]) Gabriel, Ber. XXII, 1137.

Das im Kolben zurückgebliebene dicke Oel, bestehend aus einem Gemisch von Bromäthylphtalimid und Aethylendiphtalimid erstarrt beim Erkalten zu einer harten Masse, welche aus siedendem 96procentigem Alkohol umkrystallisiert, alsdann abgesaugt und getrocknet wird.

Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in der Wärme geht das Bromäthylphtalimid in Lösung, während das Aethylendiphtalimid zurückbleibt. Die Schwefelkohlenstofflösung ist noch heiss zu filtrieren; beim Erkalten scheidet sich dann das Bromäthylphtalimid

$$C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 . Br$$

in krystallinischen Krusten ab.

Diese Bromverbindung erwies sich als ein sehr reaktionsfähiger Körper.

Einerseits liess sich nämlich aus ihm die Phtalsäure abspalten und Bromäthylamin gewinnen, welches sich zu vielen Umsetzungen herleiht; andererseits konnte aber auch das Halogen des Bromäthylphtalimids durch die verschiedensten Gruppen ausgetauscht werden.

Ich will eine kurze Uebersicht der wichtigsten Umsetzungen geben.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und von Salzsäure. Die Spaltung der Bromverbindung in Phtalsäure und Base wurde anfänglich durch Digestion mit rauchender Salzsäure [1]) bei 200° vorgenommen. Dabei entstand jedoch neben der Phtalsäure keine einheitliche Base, sondern ein Gemenge von chlor- und bromhaltiger Base, was durch die Analyse des Pikrats festgestellt wurde.

Um den Eintritt von Chlor zu vermeiden, wurde daher die Spaltung durch Bromwasserstoffsäure bei

[1]) S. Gabriel, Berichte XXI, 566.

180—200° bewirkt. Durch Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol wurde bromwasserstoffsaures β-Bromäthylamin

$$(NH_2 . CH_2 . CH_2Br) . HBr$$

gewonnen; die freie bromierte Base kann durch Versetzen mit Kalilauge und sofortiges Ausschütteln mit Benzol abgeschieden werden [1]).

Durch Einwirkung von Schwefelsäure wird die Phtalsäure aus dem Bromäthylphtalimid bei dreistündigem Erhitzen im verschlossenen Rohr auf 200 bis 220° abgespalten. Es resultiert dabei das β-Oxäthylamin

$$NH_2CH_2CH_2OH,$$

eine Base, die früher von Wurtz [2]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd erhalten worden ist.

Mit Kalilauge setzt sich der Bromkörper gleichfalls um, jedoch ohne dass Phtalsäure austritt [3]).

Das Halogen wird nämlich durch warme Kalilauge leicht und vollständig entzogen und gegen Hydroxyl ausgetauscht. Gleichzeitig werden die Elemente des Wassers fixiert. Es entsteht dabei Oxäthylphtalaminsäure

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}COOH\\CO . NH . CH_2 . CH_2 . OH\end{matrix}.$$

Giebt man jedoch, nachdem Lösung eingetreten ist, soviel Salzsäure zu, dass dadurch der nicht durch Brom gebundene Anteil des Kalis abgesättigt wird, dampft auf dem Wasserbade ein, erhitzt den Rückstand eine Stunde lang auf 130—150° und löst ihn in heissem

[1]) S. Gabriel, Berichte XXII, 1140.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 121, 228.
[3]) S. Gabriel, Berichte XXI, 571.

Wasser, so erhält man beim Erkalten farblose Krystalle, bestehend aus β-Oxäthylphtalimid

$$C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 . OH.$$

Letzteres spaltet beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Phtalsäure ab und bildet salzsaures Chloräthylamin

$$(NH_2 . CH_2 . CH_2Cl) . HCl.$$

Rhodankalium wirkt ebenfalls auf das bromierte Imid ein [1]).

Erhitzt man die alkoholische Lösung beider Körper eine Stunde lang im Wasserbad, so bildet sich Rhodanäthylphtalimid

$$C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 . SCN,$$

das beim Lösen in Kalilauge und nachheriges Versetzen mit verdünnter Salzsäure in die Aethyldisulfiddiphtalaminsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CONH(CH_2)_2S . S . (CH_2)_2NH . CO\\COOH \qquad\qquad\qquad COOH\end{matrix}>C_6H_4$$

übergeht; aus dieser Säure wird durch 4stündiges Erhitzen mit concentrierter Salzsäure auf 180° salzsaures Diamidoäthyldisulfid (Dithioäthylamin)

$$\begin{matrix}S . CH_2 . CH_2 . NH_2\\|\\S . CH_2 . CH_2 . NH_2\end{matrix} . 2HCl$$

gewonnen.

In ganz analoger Weise bildet sich mit Selencyankalium [2]) β-Selencyanäthylphtalimid, das in die Aethyl-β-diseleniddiphtalaminsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CONH(CH_2)_2 . Se . Se . (CH_2)_2NHCO\\COOH \qquad\qquad\qquad COOH\end{matrix}>C_6H_4$$

[1]) V. Coblentz, Ber. XXIV, 2131.
[2]) V. Coblentz, Ber. XXIV, 2132.

und hierauf in salzsaures Diamidoäthyl-β-diselenid

$$\begin{matrix} Se\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad . \ 2HCl \\ Se\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH_2 \end{matrix}$$

übergeht.

Die Einwirkung von Natriummalonester[1]) führt zum β-Phtalimidoäthylmalonester

$$C_8H_4O_2 : N\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH(COOC_2H_5)_2,$$

der beim Erhitzen mit concentrierter Salzsäure in Chloräthyl, Kohlensäure, Phtalsäure und γ-Amidobuttersäure $NH_2(CH_2)_3\,.\,COOH$ zerfällt.

Die letztere spaltet beim Erhitzen Wasser ab unter Bildung von Pyrrolidon:

$$\begin{matrix} H_2C & CH_2 \\ | & | \\ H_2C & CH_2 \end{matrix}$$

$$NH$$

Durch Kaliumsulfhydrat[2]) entsteht ein Gemenge von Aethylmercaptophtalimid

$$C_8H_4O_2 : N\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,SH$$

und Diphtalimidoäthylsulfid

$$(C_8H_4O_2 : N\,.\,CH_2\,.\,CH_2)_2\,.\,S.$$

Will man hauptsächlich Aethylmercaptophtalimid erhalten, so erhitzt man das Gemenge in einer Druckflasche eine Stunde lang im Wasserbade, da bei Benutzung eines offenen Gefässes Schwefelwasserstoff weggeht und dadurch die Menge des Monosulfids vermehrt wird.

Das Reaktionsgemisch giesst man dann in Wasser, wodurch das Bromkalium entfernt wird, löst die zurück-

[1]) W. Aschan, Ber. XXIV, 2449.
[2]) S. Gabriel, Ber. XXIV, 1110.

bleibende Krystallmasse in Alkohol, aus dem sich das Aethylmercaptophtalimid ziemlich rein ausscheidet.

Um dasselbe völlig rein zu erhalten, führt man es in die Quecksilber- oder in die Bleiverbindung über.

Die Mercaptoverbindung verwandelt sich durch 8-stündiges Kochen mit rauchender Salzsäure in das Chlorhydrat des β-Amidoäthylmercaptans,

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . SH.$$

Aus dem Diphtalimidoäthylsulfid wird in analoger Weise salzsaures Thioäthylamin

$$S<\begin{matrix}CH_2 . CH_2 . NH_2 \\ CH_2 . CH_2 . NH_2\end{matrix} . 2\,HCl$$

gewonnen.

Durch Oxydation mit Salpetersäure geht das Diphtalimidoäthylsulfid in das zugehörige Sulfoxyd und bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels in das Phtalyltaurin

$$C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 . SO_3H + 1^1/_2 H_2O$$

über.

Diese Oxydationsprodukte liefern beim Erhitzen mit Salzsäure salzsaures Diamidoäthylsulfoxyd, beziehungsweise Taurin.

Aus dem Aethylmercaptophtalimid wird durch Oxydation das Diphtalimidoäthylsulfon und daraus durch Abspaltung der Phtalsäure das Diäthylamidosulfon erhalten.

Das Bromäthylphtalimid vermag jedoch auch mit dem

Aethylmercaptophtalimid [1]) in Reaktion zu treten, wenn man das Gemenge mit alkoholischem Natriumäthylat kocht. Es bildet sich dabei das Diphtalimidoäthylsulfid.

---

[1]) S. Gabriel, Ber. XXIV, 3098.

Ausser durch die bisher angegebenen Gruppen lässt sich im Bromäthylphtalimid das Brom aber auch durch einen Aminrest ersetzen. Diese Reaktion vollzieht sich, wenn man es mit einem Amin erwärmt.

Es entsteht dabei eine Phtalylverbindung

$$C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 . NHR,$$

aus der durch Einwirkung von Salzsäure ein substituiertes Aethylendiamin

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . NHR$$

gewonnen werden kann.

Auf diese Weise wurde zunächst β-Anilidoäthylphtalimid[1])

$$C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 . NH . C_6H_5$$

und daraus Anilidoäthylamin (Aethylenphenyldiamin)

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . NH . C_6H_5$$

erhalten.

H. E. Newmann[2]) stellte dann in analoger Weise einige andere substituierte Aethylendiamine mittels des *o*- und *p*-Toluidins, Metaxylidins, Pseudocumidins, sowie des α- und β-Naphtylamins dar.

Ausser mit primären Basen reagiert das Bromäthylphtalimid aber auch mit sekundären Aminen.

Der erste Versuch wurde mit Piperidin[3]) ausgeführt und ergab das *n*-Amidoäthylpiperidin

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . NC_5H_{10}.$$

Ein weiterer Versuch wurde mit Methylanilin[4]) angestellt und dabei schliesslich das Aethylenmethylphenyldiamin

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . N(CH_3) . C_6H_5$$

erhalten.

[1]) S. Gabriel, Ber. XXII, 2223.
[2]) Ber. XXIV, 2191.
[3]) S. Gabriel, Ber. XXIV, 1119.
[4]) H. Newmann, Ber. XXIV, 2199.

Im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit welcher sich die Umsetzung zwischen dem Bromäthylphtalimid und den zuletzt erwähnten Aminen vollzieht, durfte man hoffen, das bromierte Imid auch mit dem *o*-Anisidin umzusetzen und so schliesslich zu dem *o*-Anisidoäthylamin zu gelangen, welches zu dem eingangs erwähnten Zwecke dienen sollte.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. S. Gabriel habe ich mich mit Versuchen in dieser Richtung befasst.

Darstellung von Orthoanisidin.

Während ich meine späteren Versuche mit *o*-Anisidin ausführte, welches ich durch Reduktion von *o*-Nitroanisol dargestellt hatte, das mir von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld in liebenswürdiger Weise überlassen worden war, hatte ich mir zuerst auch das *o*-Nitroanisol selbst bereitet.

Als Ausgangsmaterial diente mir Phenol, welches durch Einwirkung von Salpetersäure in Nitrophenol übergeführt wird. Das *o*-Nitrophenol wird von der gleichzeitig entstandenen isomeren *p*-Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf getrennt.

Beim Nitrieren darf nicht zu stark gekühlt werden, da sich bei sehr niederer Temperatur hauptsächlich die *p*-Verbindung bildet.

Bei der Ueberführung des erhaltenen *o*-Nitrophenols in das *o*-Nitroanisol hielt ich mich an die Vorschrift von Mühlhäuser[1]), der molekulare Mengen von *o*-Nitrophenol, Jodmethyl und Kalilauge 6 Stunden lang unter einem Druck von ca. 20 mm Quecksilber erhitzt, das gebildete *o*-Nitroanisol mit Aether extrahiert und durch Destillation rektifiziert.

[1]) Annalen 207, 237.

Die einzige Angabe über die Reduktion von *o*-Nitroanisol zu *o*-Anisidin stammt von Mühlhäuser[1]). Derselbe verfährt dabei in folgender Weise:

Er reduziert das *o*-Nitroanisol mit Zinn und Salzsäure, befreit die Lösung durch Abdampfen vom Säureüberschuss und fällt das Zinn aus der sehr stark verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff.

Dann dampft er das zinnfreie Filtrat ein, macht die Base mit Kali frei, schüttelt mit Aether aus, trocknet mit Pottasche, destilliert den Aether ab und rektifiziert.

Diese Darstellungsweise ist jedoch sehr zeitraubend. Einerseits erfordert das Ausfällen des Zinns ein tagelanges Einleiten von Schwefelwasserstoff, andererseits beansprucht auch das zweimalige Eindampfen der Lösungen ziemlich viel Zeit.

Ich änderte daher dieses Verfahren etwas ab, indem ich die Eigenschaft der Basen, mit Wasserdampf flüchtig zu sein, verwertete.

Ich leitete nämlich durch das reduzierte Gemenge nach dem Uebersättigen mit Kali einen starken Strom von Wasserdampf und erhielt in der Vorlage das *o*-Anisidin als rotes Oel. Die überstehende wässerige Flüssigkeit wurde dann noch mit Aether extrahiert.

Es gelang mir jedoch, noch einfacher zum Ziele zu gelangen, und zwar in folgender Weise: Man bringt 500 g Zinnsalz und 660 g ca. 30procentige Salzsäure in einen Kolben und erwärmt das Gemenge gelinde. Dann giebt man unter tüchtigem Umschütteln allmählich 100 g *o*-Nitroanisol zu und kocht zuletzt so lange, bis Alles gelöst ist. Beim Erkalten scheidet sich ein Krystallbrei aus, den man absaugt. Die Krystalle werden aus kon-

[1]) Annalen 207, 238.

centrierter Salzsäure umkrystallisiert und daraus mit Kali das *o*-Anisidin frei gemacht.

Das aufschwimmende Oel wird im Scheidetrichter getrennt, die Lauge mit Aether ausgezogen und schliesslich das Oel mit dem ätherischen Auszug über Kali getrocknet und destilliert.

Den Siedepunkt des *o*-Anisidins fand ich bei 221 bis 222°, während Mühlhäuser 226.5° angiebt.

Darstellung von Orthoanisidoäthylphtalimid.

Zunächst stellte ich die Versuche mit kleinen Mengen an, um zu sehen, unter welchen Bedingungen sich die höchste Ausbeute erzielen lasse.

Ich wandte auf 1 Molekül Bromäthylphtalimid 2 Moleküle *o*-Anisidin an.

Die Ausbeute war am grössten, wenn man das Gemenge 10 Minuten lang im Oelbad auf 150° erhitzte.

Bei dem Versuch, durch Erhöhung der Temperatur die Ausbeute zu verbessern, färbte sich das Gemenge sehr bald dunkelgrün, und es trat Zersetzung ein.

Auch länger als 10 Minuten andauerndes Erhitzen auf 150° erwies sich nicht als vorteilhaft.

Ich verfuhr schliesslich folgendermaassen: 103 g Bromäthylphtalimid werden in einem Kolben mit 100 g *o*-Anisidin versetzt und in ein 150° warmes Oelbad getaucht. Nach 10 Minuten langem Erhitzen lässt man erkalten, wobei sich die anfangs klare, zähe Flüssigkeit mit Krystallen von bromwasserstoffsaurem Anisidin erfüllt. Man versetzt nun das Reaktionsprodukt mit Wasser und befreit es durch Kochen von dem Anisidinsalz. Aus diesem Wasserauszug lässt sich dann das

zweite Molekül *o*-Anisidin wieder gewinnen, indem man es mit Kali frei macht und mit Aether extrahiert.

Das ungelöst gebliebene gelbe Harz wird in kochendem Alkohol gelöst, welcher darauf beim Erkalten zu einem gelben Krystallbrei gesteht. Letzteren saugt man ab, giebt wieder Alkohol zu, kocht tüchtig auf und giesst die heisse Lösung klar ab. Filtrieren ist nicht ratsam, da die Krystalle ziemlich schwer löslich sind und daher bald sich im Filter ausscheiden.

Beim Erkalten erhielt ich dann schöne gelbe Krystalle, die bei 118—119° schmolzen.

Die Analyse stimmte auf das erwartete *o*-Anisidoäthylphtalimid von der Formel

$$C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3.$$

I. 0.1596 g Substanz lieferten
0.4013 g CO_2 entsprechend 0.10955 g C.
0.0837 g H_2O » 0.0093 g H.

II. 0.2595 g Substanz lieferten
21.0 ccm N bei 13° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_3$	Gefunden I.	II.
C	68.92	68.64	— pCt.
H	5.40	5.83	— »
N	9.46	—	9.62 »

Die Ausbeute betrug 93 g, das sind 76.7 pCt. der Theorie.

Darstellung von Amidoäthylanisidin

(Anisidoäthylamin, Aethylen-*o*-methoxyphenyl-diamin), dessen Salzen und Derivaten.

Die Abspaltung der Phtalylgruppe aus substituierten Phtalimiden lässt sich auf zweierlei Weise ausführen.

Entweder verwandelt man das betreffende Phtalimidoderivat durch Kochen mit wässeriger Kalilauge in die

entsprechende Phtalaminsäure und kocht diese mit Salzsäure, oder zerlegt man die Phtalimidoverbindung direkt durch Kochen mit concentrierter Salzsäure.

Den ersteren Weg schlägt man bei leicht zersetzlichen Verbindungen ein, da im zweiten Falle meistens höhere Temperaturen und daher geschlossene Gefässe erforderlich sind.

Im vorliegenden Falle liess sich jedoch die Phtalsäure direkt abspalten.

Ich kochte zunächst 15 g *o*-Anisidoäthylphtalimid mit 100 g rauchender Salzsäure in einer mit langem Kühlrohr versehenen Kochflasche 3 Stunden lang.

Die angegebene Zeitdauer hatte jedoch zur völligen Abscheidung der Phtalsäure noch nicht ausgereicht.

Bei dem folgenden Versuch wurden daher 53 g *o*-Anisidoäthylphtalimid 7 Stunden lang mit 360 g rauchender Salzsäure gekocht. Nach 5 Stunden begann sich die Phtalsäure schon während des Kochens auszuscheiden.

Man lässt dann erkalten, saugt die ausgeschiedene Phtalsäure gut ab und wäscht mit concentrierter Salzsäure.

Das Filtrat dampft man zu Syrupdicke ein, kocht den Rückstand mit etwas absolutem Alkohol auf und lässt die Lösung erkalten.

Es schieden sich grünlich-weisse Krystalle aus, die nochmals aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Ich erhielt 32.2 g Krystalle, entsprechend einer Ausbeute von 75 pCt. der Theorie. Dieselben schmolzen bei 156°.

Die Analyse stimmte auf das salzsaure Salz des erwarteten Amidoäthylanisidins von der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\NH.CH_2.CH_2.NH_2\end{cases}.2\,HCl.$$

I. 0.2924 g Substanz lieferten
0.1846 g H_2O entsprechend 0.020526 g H,
0.4873 g CO_2 » 0.13298 g C.

II. 0.2833 g Substanz lieferten
30.3 ccm N bei 20.3° C und 753.8 mm Druck.

III. 0.1932 g Substanz lieferten
0.2298 g AgCl entsprechend 0.05685 g Cl.

	Berechnet für $C_9H_{16}N_2OCl_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	45.19	45.48	—	—	pCt.
H	6.69	7.02	—	—	»
N	11.71	—	11.73	—	»
Cl	29.70	—	—	29.43	»

Pikrat des Amidoäthylanisidins.

Durch Versetzen des in Wasser gelösten salzsauren Amidoäthylanisidins mit Pikrinsäure stellte ich das Pikrat her.

Es bildet hellgelbe Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Die Analyse stimmte auf die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\NH.CH_2.CH_2.NH_2\end{cases}.2\,C_6H_2(NO_2)_3.OH.$$

0.2496 g Substanz lieferten
0.0841 g H_2O entsprechend 0.00934 g H,
0.3704 g CO_2 » 0.10102 g C.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_8O_{15}$	Gefunden
C	40.38	40.47 pCt.
H	3.20	3.74 »

Amidoäthylanisidin.

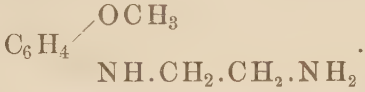
Man löst das wie oben angegeben dargestellte Salz in wenig Wasser; auf Zusatz von Kali scheidet sich ein dunkelrotes schweres Oel ab. Man trennt diese Oelschicht zunächst mechanisch im Scheidetrichter, schüttelt dann die wässerige Lösung mit Aether aus, vereinigt den ätherischen Auszug mit dem roten Oel, destilliert den Aether ab, trocknet über Kali und fraktioniert.

Es ging zwischen 277—280° C bei 764 mm Druck ein farbloses Destillat über, das sich an der Luft bald gelb und dann rot färbte.

Die Base riecht nach faulen Fischen.

Aus 20 g des salzsauren Salzes erhielt ich 10 g der freien Base, was einer Ausbeute von 72.4 pCt. entspricht.

Die Analyse stimmte auf die Formel



0.2142 g Substanz lieferten
0.5045 g CO_2 entsprechend 0.13759 g C.
0.1634 g H_2O » 0.01815 g H.

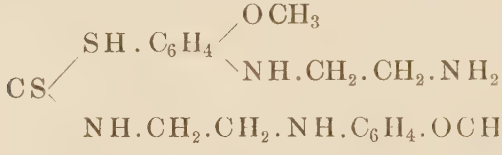
	Berechnet für $C_9H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	65.06	64.73 pCt.
H	8.43	8.55 »

Amidoäthylanisidin und Schwefelkohlenstoff.

Ich versetzte 1 g der Base mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff. Beim Durchschütteln trat starke Erwärmung ein; es schieden sich weisse Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Dieselben schmolzen bei 123°.

Die Ausbeute betrug 0,62 g.

Die Analyse stimmte auf das erwartete Amidoäthylanisido-dithiocarbaminsaure-amidoäthylanisidin von der Formel



$$CS\begin{cases} SH.C_6H_4.OCH_3 \\ NH.CH_2.CH_2.NH_2 \end{cases} .$$

$$NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3$$

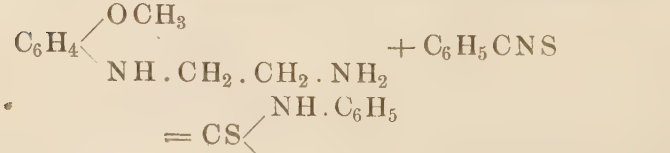
I. 0.1913 g Substanz lieferten
0.127 g H_2O entsprechend 0.01411 g H.
0.3944 g CO_2 » 0.10756 g C.

II. 0.1656 g Substanz lieferten
0.193 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0265 g S.

	Berechnet für $C_{19}H_{28}N_4O_2S_2$	Gefunden I.	II.
C	55.88	56.21	— pCt.
H	6.86	7.37	— »
N	15.69	—	15.99 »

Amidoäthylanisidin und Phenylsenföl.

Amidoäthylanisidin vereinigt sich mit Phenylsenföl zu einem Thioharnstoff im Rahmen der Gleichung



$$C_6H_4\begin{cases} OCH_3 \\ NH.CH_2.CH_2.NH_2 \end{cases} + C_6H_5CNS$$

$$= CS\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3. \end{cases}$$

Man schüttet molekulare Mengen der beiden Componenten zusammen. Sofort tritt Erwärmung ein. Man lässt dann das Gemenge noch einige Zeit stehen, nimmt es mit Alkohol auf und dampft den grössten Teil desselben ab.

Auf Zusatz von Aether schieden sich dann bei starkem Reiben mit dem Glasstab schöne weisse Krystalle aus, die nochmals aus Alkohol-Aether umkrystallisiert wurden.

Dieselben schmolzen bei 117—118°. Die Analyse stimmte auf den erwarteten Anisidoäthylamidophenylthioharnstoff.

I. 0.2426 g Substanz lieferten
0.5669 g CO_2 entsprechend 0.15461 g C,
0.1415 g H_2O » 0.01573 g H.

II. 0.1924 g Substanz lieferten
0.1486 g $BaSO_4$ entsprechend 0.2039 g S.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_3OS$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	63.78	63.73	— pCt.
H	6.31	6.48	— »
S	10.63	—	10.59 »

Dibenzoylamidoäthylanisidin.

Ich versetzte 1 g der Base mit Benzoylchlorid und gab soviel Natronlauge zu, dass die Lösung selbst nach tüchtigem Durchschütteln alkalisch blieb. Dabei erwärmte sich die Lösung ziemlich stark. Zum Schluss schwimmt die Benzoylverbindung als ein gelbbraunes Harz obenauf. Man kocht dasselbe gut mit Wasser aus, löst es in wenig Alkohol, dampft den grössten Teil

des Alkohols wieder ab und zerreibt den Rückstand unter Zusatz von Aether.

Es schieden sich weisse Krystalle aus, die nochmals aus Alkohol-Aether umkrystallisiert wurden und bei 134—135° schmolzen.

Die Analyse stimmte auf die Dibenzoylverbindung von der Formel

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ N \\ | \\ COC_6H_5 \end{matrix} . CH_2 . CH_2 . N < \begin{matrix} COC_6H_5 \\ H \end{matrix}$$

I. 0.2631 g Substanz lieferten
0.7092 g CO_2 entsprechend 0.19343 g C
0.1426 g H_2O » 0.01586 g H.

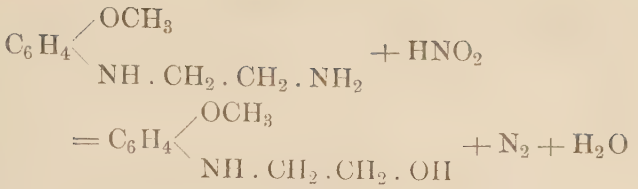
II. 0.2679 g Substanz lieferten
17.8 ccm N bei 23° und 753 mm Druck.

III. 0.2434 g Substanz lieferten
15.4 ccm N bei 18° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O_3$	Gefunden I.	II.	III.
C	73.79	73.52	—	— pCt.
H	5.88	6.03	—	— »
N	7.49		7.45	7.36 »

Die Darstellung einer Acetylverbindung des Amidoäthylanisidins glückte mir nicht. Weder durch direkte Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf die freie Base, noch auf ihre benzolische Lösung gelang es mir, eine krystallinische Verbindung zu erhalten.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amidoäthylanisidin hoffte ich nach der Gleichung



ein Oxäthylanisidin zu erhalten, was mir jedoch nicht gelang.

Nunmehr versuchte ich, in dem Amidoäthylanisidin die Methoxylgruppe abzuspalten, in der Erwartung, dass bei dieser Reaktion gleichzeitig die Ringschliessung eintreten würde.

Zu dem Ende schloss ich 1 g des salzsauren Amidoäthylanisidins mit 20 g rauchender Salzsäure in einer Schiessröhre ein und erhitzte.

Nach 3stündigem Erhitzen auf 150° war die Substanz jedoch unverändert. Dagegen hatte sich nach 4stündiger Digestion bei 220° ein schwarzes, theeriges Produkt gebildet, welches zur weiteren Untersuchung leider nicht geeignet war.

Nunmehr machte ich den Versuch, aus der Methoxylgruppe die Abspaltung der Methylgruppe mittels Jodwasserstoffs nach dem von Zeisel[1]) herrührenden Verfahren zu bewerkstelligen, ein Versuch, bei dem ich auf erhebliche Schwierigkeiten stiess.

Darstellung von Amidoäthyl-*o*-amidophenol.

Ich kochte 5 g Amidoäthylanisidin mit 50 g Jodwasserstoffsäure $2^1/_2$ Stunden lang im Oelbad am auf-

[1]) Zeisel, Monatshefte für Chemie 6, 989.

steigenden Rohr. Das Reaktionsgemisch goss ich in eine Schale und liess es einige Tage über Schwefelsäure stehen. Es schieden sich dabei auf dem Boden braune Krystalle aus, die abgesaugt wurden. Es gelang mir jedoch nicht, sie umzukrystallisieren.

Ich trocknete daher einen Teil derselben auf Thon, löste sie in ganz wenig Wasser und stellte durch Zusatz von Pikrinsäure das Pikrat her, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Ich erhielt schöne, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 158—160°.

Die Analyse ergab das Pikrat des erwarteten Amidoäthyl-*o*-amidophenols von der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\NH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH_2\end{cases}\,.\,2\,(C_6H_2(NO_2)_3OH).$$

0.1236 g Substanz gaben
0.1625 g CO_2 entsprechend 0.04432 g C
0.0384 g H_2O » 0.00426 g H.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_8O_{15}$	Gefunden
C	39.34	39.01 pCt.
H	2.95	3.66 »

Bei dem zweiten Versuch, die Methoxylgruppe zu spalten, wandte ich statt des freien Amidoäthylanisidins dessen salzsaures Salz an.

Ich hatte beobachtet, dass sich aus der Lösung zweierlei Krystalle ausschieden, nämlich braune und daneben schön weisse. Die braunen krystallisierten zuerst aus.

Ich kochte daher 10 g salzsaures Amidoäthylanisidin mit 100 g Jodwasserstoffsäure 2 1/2 Stunden lang im

Oelbad und liess das Reaktionsprodukt erkalten, wobei sich sehr bald die braunen Krystalle ausschieden, die über Asbest abgesaugt wurden.

Aus dem Filtrat schieden sich dann bei 24stündigem Stehen über Schwefelsäure sehr schöne weisse Krystalle aus, die sich jedoch nicht umkrystallisieren liessen. Ich saugte dieselben ab und trocknete sie auf Thon; im Exsiccator färbten sie sich sehr bald braun.

Auf diese leichte Zersetzlichkeit sind wohl auch die geringen Unterschiede zurückzuführen, die sich zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen ergeben haben.

Die weissen Krystalle schmolzen bei 106—107°.

Die Analyse deutet nämlich mit ziemlicher Sicherheit auf das jodwasserstoffsaure Salz des Amidoäthyl-*o*-amidophenols von der Formel

$$C_6H_4\begin{cases} OH \\ NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \end{cases} \cdot 2HJ + H_2O,$$

dem noch eine Spur Chlor beigemengt ist.

I. 0.2309 g Substanz lieferten
0.2022 g CO_2 entsprechend 0.05514 g C
0.0842 g H_2O » 0.00946 g H.

II. 0.2152 g Substanz lieferten
10 ccm N bei 11° und 766 mm Druck.

III. Bei der Halogenbestimmung ergaben
0.1974 g Substanz
0.1173 g J und 0.00048 g Cl

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_2J_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	22.54	23.88	—	—	pCt.
H	3.75	4.09	—	—	»
N	6.57	—	5.76	—	»
J	59.62	—	—	59.42	»
Cl	—	—	—	0.24	»

Nunmehr versuchte ich aus dem jodwasserstoffsauren Amidoäthyl-*o*-amidophenol die freie Base zu erhalten.

Da dieselbe eine Hydroxylgruppe enthält und so neben ihrer basischen Natur auch noch saure Eigenschaften besitzen muss, lässt sich dieselbe nicht mit Kali frei machen.

Ich benutzte daher statt des letzteren Natriumacetat.

Da sich die, wie erwähnt, erhaltenen braunen Krystalle, welche offenbar neben dem Jodhydrat noch ein Perjodid enthalten, beim direkten Zusatz von Natriumacetat verschmierten, so musste ich zunächst das freie Jod mit schwefliger Säure in Jodwasserstoff verwandeln.

Ich löste also das jodwasserstoffsaure Salz in einigen Tropfen Wasser, entfärbte mit schwefliger Säure und setzte geschmolzenes Natriumacetat nach und nach zu, indem ich gleichzeitig mit einem Glasstab tüchtig zerrieb.

Es schieden sich prachtvolle weisse Krystalle aus, die in kaltem Wasser nahezu unlöslich waren. Ich krystallisierte sie daher aus heissem Wasser um und unterwarf sie der Analyse.

Hierbei zeigte es sich, dass die Krystalle nicht die freie Base, sondern das schwefelsaure Salz

$$C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ NH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, NH_2 \end{matrix} \,.\, H_2SO_4.$$

darstellten.

I. 0.2213 g Substanz lieferten
0.3141 g CO_2 entsprechend 0.08566 g C
0.1175 g H_2O » 0.01306 g H.

II. 0.2116 g Substanz lieferten
0.2999 g CO_2 entsprechend 0.08179 g C
0.1105 g H_2O » 0.01227 g H.

III. 0.199 g Substanz lieferten
19.6 ccm N bei 19.5° und 751 mm Druck.

IV. 0.2068 g Substanz lieferten
0.1916 g $BaSO_4$ entsprechend 0.08059 g H_2SO_4.

	Berechnet für $C_8H_{14}N_2O_5S$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	38.40	38.71	38.70	—	—	pCt.
H	5.60	5.90	5.80	—	—	»
N	11.20	—	—	11.12	—	»
H_2SO_4	39.20	—	—	—	38.97	»

Nachdem es mir gelungen war, in dem Amidoäthylanisidin mittels der Zeisel'schen Reaktion die Methoxylgruppe zu spalten, unterwarf ich das *o*-Anisidoäthylphtalimid derselben Behandlung in der Erwartung, auf diese Weise ein Oxyanilidoäthylphtalimid von der Konstitution

$$C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 . NH . C_6H_4 . OH$$

zu erhalten.

Der Versuch zeigte jedoch, dass unter dem Einfluss der Jodwasserstoffsäure nicht blos Aethyl, sondern auch die Phtalylgruppe abgespalten wird.

Ich stellte mir daher fernerhin das schwefelsaure Amidoäthyl-*o*-amidophenol nicht mehr aus dem Amidoäthylanisidin her, sondern aus dem leichter zugänglichen *o*-Anisidoäthylphtalimid.

Ich kochte 20 g *o*-Anisidoäthylphtalimid mit 200 g Jodwasserstoffsäure 4 Stunden lang im Oelbad Die Phtalsäure schied sich schon in der Wärme aus. Dieselbe wurde über Asbest abgesaugt und mit Jodwasserstoffsäure ausgewaschen.

Die Jodwasserstoffsäure wurde von dem Filtrat unter vermindertem Druck abdestilliert und so wieder gewonnen.

In dem Kolben blieb beim Erkalten eine braune krystallinische Masse zurück, die ich auf Thon trocknete.

Um nun diese Krystalle auf das schwefelsaure Salz weiter zu verarbeiten, ist es absolut notwendig, dieselben zu entfärben.

Dieselben wurden unter Zusatz von wässeriger schwefliger Säure in der Kälte gelöst. Diese Flüssigkeit filtrierte ich, um etwa nachher noch ausgeschiedene Phtalsäure zu entfernen. Hierauf wurde diese Lösung mit einer Lösung von Natriumsulfat in Wasser erhitzt; auf je 1 g der braunen Krystalle nahm ich 1 g Natriumsulfat in 4 ccm Wasser.

Beim Erkalten schieden sich sofort prachtvolle weisse Krystalle aus, die aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurden.

Aus diesen wurde das Pikrat hergestellt, das sich durch die Gleichheit des Schmelzpunktes als identisch erwies mit dem Pikrat, das ich aus den braunen Krystallen (siehe pg. 26) hergestellt hatte, welche bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Amidoäthylanisidin entstanden waren.

Die Analyse der noch mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisierten weissen Krystalle stimmte auf das schwefelsaure Salz des Amidoäthyl-*o*-amidophenols.

I. 0.2410 g Substanz lieferten
0.3407 g CO_2 entsprechend 0.09291 g C
0.1294 g H_2O » 0.01438 g H

II. 0.2701 g Substanz lieferten
26.6 ccm N bei 20° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_5N_2S$	Gefunden I.	II.	
C	38.40	38.55	—	pCt.
H	5.60	5.97	—	»
N	11.20	—	11.05	»

Salzsaures Amidoäthyl-*o*-amidophenol.

Da das schwefelsaure Amidoäthyl-*o*-amidophenol so überaus schwer löslich ist, und daher nur in sehr verdünnten Lösungen hätte weiter verarbeitet werden können, so stellte ich das salzsaure Salz dar, um zu sehen, ob dies nicht leichter löslich sei.

Zu diesem Zweck wurden molekulare Mengen von schwefelsaurem Amidoäthyl-*o*-amidophenol, gelöst in 50 ccm Wasser, mit krystallisiertem Baryumchlorid, gelöst in 15 ccm Wasser, in der Siedehitze versetzt.

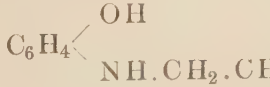
Es schied sich Baryumsulfat aus, das ich absitzen liess und dann abfiltrierte.

Das Filtrat wird gehörig eingedampft und erkalten gelassen; es scheidet sich eine krystallinische Masse aus, die auf Thon gestrichen wurde.

Die erhaltenen Krystalle waren äusserst leicht löslich; weder aus Wasser, noch Alkohol, Aether oder Benzol liessen sie sich umkrystallisieren.

Vorteilhaft erwies sich die Anwendung von Amylalkohol, aus dessen Lösung sich blass lilagefärbte Kryställchen ausschieden, die bei 300° noch nicht schmolzen.

Die Analyse stimmte auf das erwartete salzsaure Amidoäthyl-*o*-amidophenol von der Formel



I. 0.1053 g Substanz lieferten
0.1958 g CO_2 entsprechend 0.05349 g C
0.0692 g H_2O » 0.00699 g H.

	Berechnet für $C_8H_{13}N_2OCl$	Gefunden I.
C	50.92	50.80 pCt.
H	6.84	6.64 »

Tetrabenzoylamidoäthyl-*o*-amidophenol.

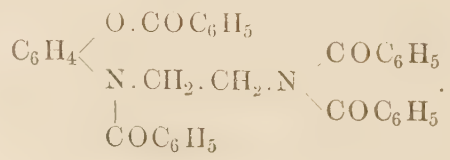
2 g schwefelsaures Amidoäthyl-*o*-amidophenol werden in Natronlauge gelöst, die Lösung mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid versetzt und tüchtig durchgeschüttelt, wobei starke Erwärmung eintritt.

Nach Beendigung der Reaktion schwimmt die Benzoylverbindung als ein schmutzig-weisses Harz auf der Flüssigkeit, das mechanisch getrennt und mit Wasser gut ausgekocht wird.

Da die Versuche, dieses Harz direkt durch Krystallisation zu reinigen, zu keinem Resultat führten, so löste ich dasselbe in wenig Alkohol, brachte die Lösung in einen kleinen Fraktionierkolben und destillierte zunächst den Alkohol und hierauf die Benzoylverbindung ab, die zwischen 275—295° als ein hellgelbes, schweres Oel überging und beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrte.

Dieselbe schiesst aus Essigäther in schönen weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 63—65° an.

Die Analyse ergab, dass ein Tetrabenzoylamidoäthyl-*o*-amidophenol vorlag von der Formel



I. 0.2464 g Substanz lieferten

0.6857 g CO_2 entsprechend 0.18701 g C,
0.1089 g H_2O » 0.0121 g H.

II. 0.2850 g Substanz lieferten

12.2 ccm N bei 20° C und 764 mm Druck.

	Berechnet für $C_{36}H_{28}N_2O_5$	Gefunden I.	II.
C	76.05	75.89	— pCt.
H	4.93	4.91	— »
N	4.93	—	4.95 »

	Berechnet für die Mono-,	Di-	und Tri-benzoylverbindung.
C	70.31	73.33	75.00 pCt.
H	6.25	5.55	5.17 »
N	10.93	7.77	6.03 »

Darstellung des freien Amidoäthyl-*o*-amidophenols (Aethylenoxyphenylendiamin).

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir, auch die freie Base herzustellen und zwar in folgender Weise:

Das schwefelsaure Salz wurde in der Siedehitze in Wasser gelöst und so lange Baryumcarbonat zugegeben, bis alle Schwefelsäure gebunden war.

Hierauf lässt man den gebildeten schwefelsauren Baryt samt dem überschüssigen kohlensauren Baryum absitzen und giesst die obenstehende Lösung klar durch ein Filter.

Das Filtrat wurde nun zur Trockne eingedampft, der feste Rückstand, der sich auch direkt in keiner

Weise umkrystallisieren liess, völlig getrocknet und dann destilliert.

Zwischen 280—285° ging ein gleichmässiges gelblich gefärbtes schweres Oel über.

Gegen den Schluss der Destillation färbte sich das Destillat zunächst dunkelrot und zersetzte sich dann.

Das gelbliche Oel wurde für sich aufgefangen.

Es erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die sich aus Essigäther sehr gut umkrystallisieren liess.

Ich erhielt schöne weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 153—155°.

Die Analyse stimmte auf das Amidoäthyl-*o*-amidophenol von der Formel

$$C_6H_4{<}^{OH}_{NH.CH_2.CH_2.NH_2}.$$

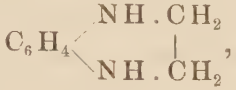
I. 0.1879 g Substanz lieferten
0.4370 g CO_2 entsprechend 0.11918 g C.
0.1391 g H_2O » 0.01545 g H.

II. 0.184 g Substanz lieferten
30.1 ccm N bei 20.5° C. und 753 mm Druck.

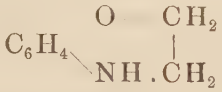
	Berechnet für $C_8H_{12}N_2O$	Gefunden I.	II.
C	63.15	63.42	— pCt.
H	7.89	8.22	— »
N	18.42	—	18.56 »

Vorliegende Versuche haben also zu dem gewünschten Resultat nicht geführt, vielmehr ergeben, dass sich die zwei Verbindungen, das Amidoäthyl-*o*-anisidin und das Amidoäthyl-*o*-phenol, aus denen durch

Austritt von Methylalkohol resp. Ammoniak die erwarteten Körper: das Aethylenphenylendiamin



resp. das Phenmorpholin



hätten entstehen sollen, allerdings auf dem eingeschlagenen Wege herstellen lassen, aber lediglich durch Erhitzen die Elemente eines Moleküls Methylalkohol resp. Ammoniak nicht verlieren.

Anhang.

Phenylhydrazin und Bromäthylphtalimid.

Zum Schluss möchte ich einige Versuche erwähnen, die ich ausgeführt habe, um ein Phenylhydrazidoäthylphtalimid von der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_2.CH_2.NHNHC_6H_5$$

zu gewinnen.

Ich brachte in dieser Absicht Phenylhydrazin mit Bromäthylphtalimid zusammen; auf 1 Molekül der Bromverbindung kamen 2 Moleküle Phenylhydrazin zur Anwendung.

1. Das Gemenge wurde im Oelbad erhitzt. Bei 103° trat schon Zersetzung ein.

2. Ich erwärmte daher 4 g Bromäthylphtalimid mit 10 g Phenylhydrazin 4 Stunden lang im Wasserbad am Rückflusskühler.

Es schieden sich bald Krystalle aus, wahrscheinlich bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin.

Daneben hatte sich eine gelbrote, dickflüssige Masse gebildet.

Das Reaktionsprodukt wurde in Eisessig unter Erwärmen gelöst, mit Wasser versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Dabei setzte sich an den Wandungen des Gefässes ein gelbbraunes Harz an, das noch einige Mal mit Wasser ausgekocht und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Es schieden sich gelbe Krystalle aus, die bei 158° schmolzen.

Resultat der Analyse:

0.2428 g Substanz lieferten
0.6311 g CO_2 entsprechend 0.17212 g C.
0.1051 g H_2O » 0.01168 g H.

Gefunden: C 70.87 pCt.
H 4.81 »

3. 2 g Bromäthylphtalimid wurden mit 5 g Phenylhydrazin 2 Stunden lang im Wasserbad gekocht und gerade so, wie eben beschrieben, weiter behandelt.

Der Schmelzpunkt der gelben Krystalle lag dieses Mal schon bei 157°.

Analyse:

0 2109 g Substanz lieferten
0.5485 g CO_2 entsprechend 0.14959 g C
0.0917 g H_2O » 0.010199 g H.

Gefunden: C 70.92 pCt.
H 4.83 »

4. Nunmehr liess ich die Reaktion in Benzollösung vor sich gehen.

Ich kochte 20 g der Bromverbindung mit 50 g Phenylhydrazin und 60 ccm Benzol 6—7 Stunden lang im Wasserbad am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten schieden sich gelbe Krystalle aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Dieselben schmolzen bei 196—198° und bestanden aus bromwasserstoffsaurem Phenylhydrazin.

0.217 g Substanz lieferten
0.3080 g CO_2 entsprechend 0.084 g C
0.0983 g H_2O » 0.0109 g H.

	Berechnet für $C_6H_9N_2Br$	Gefunden
C	38.09	38.25 pCt.
H	4.76	4.75 »

Aus dem Filtrat wurde dann durch Abblasen mit Wasserdampf das überschüssige Phenylhydrazin entfernt; zurück blieb ein gelber harziger Kuchen, der mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 160—162°.

Analysen:

I. 0.2294 g Substanz lieferten
0.6006 g CO_2 entsprechend 0.1637 g C
0.1084 g H_2O » 0.012044 g H.

II. 0.2316 g Substanz lieferten
0.6059 g CO_2 entsprechend 0.16524 g C
0.1109 g H_2O » 0.01232 g H.

III. 0.1942 g Substanz lieferten
0.5068 g CO_2 entsprechend 0.1382 g C
0.0928 g H_2O » 0.0103 g H.

IV. 0.2373 g Substanz lieferten
32.7 ccm N bei 24° und 752.5 mm Druck

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	71.36	71.35	71.09	— pCt.
H	5.25	5.32	5.31	— »
N	—	—	—	15.38 »

Es ist mir nicht gelungen, aus den erhaltenen Zahlen eine einigermassen wahrscheinliche Formel zu berechnen.

Vorstehende Untersuchung wurde im I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin im Laufe des S.-S. 1892 u. W.-S. 1892/93 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. S. Gabriel, sage ich auch an dieser Stelle für die mir so reichlich zu Teil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

Vita.

Natus sum Rudolfus Julius Diefenbach die XXVII mensis Julii anno h. s. LXX Stuttgardiae, in Württembergiae capite, patre Julio, matre Louisa e gente Beckh.

Fidem profiteor evangelicam.

Frequentavi gymnasium Eberhardi Ludovici Stuttgardiae ibique auctumno anni h. s. LXXXVIII testimonium maturitatis assecutus sum.

Deinde per duo semestria in universitate Lausannensi studiis rerum naturalium, praecipue chemicarum me dedi.

Inde Stuttgardiam reversus ibi per quinque semestria studia cum machinalia tum chemica persecutus sum.

Deinde Berolinum me contuli ibique apud facultatem philosophicam inscriptus per tria semestria me studiis chemicis, physicis, philosophicis dedi.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Ahles, Bach, Bauer, Brunner, Chastellan, Diez, Dilthey, Dufour, Eck, Forel, Fünfstück, Gabriel, Göller, Häussermann, Hell, Kehrer, Koch, Kundt, Landolt, Marx, Nebel, Philip, Rennevier, Schnetzler, Teichmann, Treitschke, Zeman.

In laboratoriis virorum praeclarissimorum Brunner, Fischer, Häussermann, Hell, de Hofmann, Marx exercitationibus chemicis interfui.

Quibus praeceptoribus quantum debeam, animo gratissimo semper recordabor.

Thesen.

I.

Die Ketonformel des Acetessigesters ist der Oxycrotonsäureformel vorzuziehen.

II.

Im 19. Jahrhundert steht die Papierfabrikation unter dem Zeichen der Sulfitcellulose, deren Chemie uns zur Zeit noch ein Rätsel.

III.

Die Aldehydgruppe im Molekül des Traubenzuckers ist nur bedingt anzunehmen.